

POLYESTER RESIN FOR ANTIFOULING COATING MATERIAL AND ANTIFOULING COATING MATERIAL USING THE SAME

Publication number: JP2001146570

Publication date: 2001-05-29

Inventor: MIYAMOTO TAKASHI; ITO TAKESHI; SHINO
KATSUYA; SHIBAZAKI SATOKO; AKAMINE KENICHI;
HAYASHI YOSHITAKA; MITSUSADA SUETSUGI

Applicant: TOYO BOSEKI; ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND;
NIPPON PAINT MARINE KK; SHIP & OCEAN
FOUNDATION

Classification:

- international: **A01N25/00; A01N27/00; A01N31/06; A01N43/38;
A01N47/46; A01N47/48; A01N65/00; C09D5/16;
C09D167/04; A01N25/00; A01N27/00; A01N31/00;
A01N43/34; A01N47/40; A01N47/48; A01N65/00;
C09D5/16; C09D167/04; (IPC1-7): C09D167/04;
A01N25/00; A01N31/06; A01N43/38; A01N47/46;
A01N65/00; C09D5/16**

- European:

Application number: JP20000227812 20000727

Priority number(s): JP20000227812 20000727; JP19990212909 19990727

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2001146570**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin for an antifouling coating material which can reduce seawater pollution, and an antifouling coating material using the same. SOLUTION: The polyester resin for an antifouling coating material contains ≥ 90 mol% structural unit represented by the formula (wherein R1 is H or a 1-3C alkyl group; R2 is H or a methyl group; and (n) is an integer of 0-4) and a metal at a concentration of 10-300 equivalents/106 g in the main chain, and has an acid value of 20-1,000 equivalents/106 g. The antifouling coating material with an extremely reduced load on the oceanic environment can be obtained by combining this polyester with a natural substance based antifouling agent.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-146570
(P2001-146570A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 167/04		C 0 9 D 167/04	4 H 0 1 1
A 0 1 N 25/00	1 0 1	A 0 1 N 25/00	4 J 0 3 8
27/00		27/00	
31/06		31/06	
43/38		43/38	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-227812 (P2000-227812)

(22) 出願日 平成12年7月27日 (2000.7.27)

(31) 優先権主張番号 特願平11-212909

(32) 優先日 平成11年7月27日 (1999.7.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(71) 出願人 597091890

日本ペイントマリン株式会社

神戸市長田区駒ヶ林南町1番26号

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

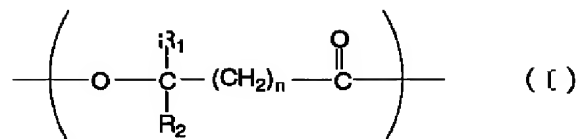
(54) 【発明の名称】 防汚塗料用ポリエステル樹脂及びそれを用いた防汚塗料

(57) 【要約】

【課題】 海水汚染が軽減される防汚塗料用樹脂およびそれを用いた防汚塗料を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される構造単位を90モル%以上含み、主鎖中に金属を10～300 eq / 10⁶ g の濃度で含み、酸価が20～1000 eq / 10⁶ gであることを特徴とする防汚塗料用ポリエステル樹脂。

【化1】



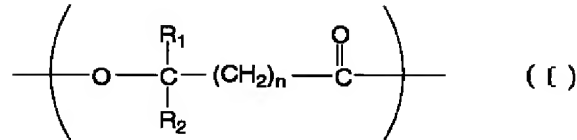
(式中、R₁はHまたは炭素数1～3のアルキル基を表し、R₂はHまたはメチル基を表し、nは0～4の整数を表す。)

【効果】 このポリエステル樹脂は、天然物系防汚剤と組み合わせることにより、海洋環境へ与える負荷が極めて小さい塗料を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表される構造単位を90モル%以上含み、主鎖中に金属を10～300eq/10⁶gの濃度で含み、酸価が20～1000eq/10⁶gであることを特徴とする防汚塗料用ポリエステル樹脂。

【化1】



（式中、R₁はHまたは炭素数1～3のアルキル基を表し、R₂はHまたはメチル基を表し、nは0～4の整数を表す。）

【請求項2】 上記一般式（I）で表される構造単位のうちの80モル%以上の単位が乳酸残基である、請求項1に記載の防汚塗料用ポリエステル樹脂。

【請求項3】 上記乳酸残基のL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比（L-乳酸残基/D-乳酸残基）が1～9の範囲にある、請求項2に記載の防汚塗料用ポリエステル樹脂。

【請求項4】 上記樹脂の還元粘度（ η_{sp}/C ）が0.2～1.0dl/gの範囲にある、請求項1に記載の防汚塗料用ポリエステル樹脂。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の防汚塗料用ポリエステル樹脂と防汚剤とを含有する防汚塗料。

【請求項6】 上記防汚剤が天然物系防汚剤である請求項5に記載の防汚塗料。

【請求項7】 上記天然物系防汚剤が、タンニン類、テルペン類、ビタミン類、チオシアネート類、イソチオシアネート類、およびグラミン系化合物からなる化合物の群から選択される、請求項6に記載の防汚塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚塗料用ポリエステル樹脂およびそれを用いた防汚塗料に関する。詳細には、本発明は、船舶、海洋構造物、海水導入管などの各種構造物や漁網などの各種道具の、水中に没している部分の表面に付着する微生物、藻類などの水棲付着生物による汚損防止に用いる防汚塗料用樹脂、ならびに該樹脂および防汚剤を含む改良された防汚塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】船舶の船底部、海底通信ケーブル、輸送パイプライン、観測ブイ、浮標、オイルフェンス、シルトプロテクター、橋脚、火力または原子力発電における冷却水路、工業用冷却水路、波力発電ブイ、海洋開発や海洋土木工事に関連する各種機器、養殖用漁網、漁具などの、長期にわたって水中に浸漬される器物、設備およ

び構造物には、フジツボ、ムラサキガイ、ヒドロ虫、セルプラ、コケムシ、ホヤ、海綿などの水棲付着動物や、アオサ、アオノリ、シオミドロ、ヒビミドロ、シオグサ、ミルなどの藻類および藍藻類、珪藻類、細菌などのスライムを形成する水棲付着微生物（以下これらを総称して「汚損生物」ともいう）が付着し、このため、上記機器、器物、設備、構造物などは種々の損失を被る。

【0003】例えば、船舶に汚損生物が付着した場合、船体と海水の摩擦抵抗が増大し、船速の低下、燃料消費量の増加を招く。また、船底の汚損による船舶の運行休止や清掃費用などの経済的損失など、汚損生物は船舶の保守および運行上、多大の経済的損失をもたらす。また、橋脚などの海洋に構築されている構造物では、耐久性を高めるために塗布されている防食被覆膜が汚損生物によって劣化あるいは腐食し、その結果、構造物の耐用期間が短くなる。また、ブイなどの構造物では、構造物の浮力の低下および水没を起こす。また、発電所の復水器および各種工場の熱交換器などの冷却用水路においては、汚損生物の付着により取水時の抵抗が増したり、熱交換効率の低下が起こったり、また、水路から脱落した生物塊による復水器および熱交換器の性能低下など、種々の損害および損失が発生する。さらに、魚貝類の養殖漁網に汚損生物が付着した場合、網自体の耐久性が損なわれたり、汚損生物が網目を覆い尽くすことから海水の流出入が阻害されて水中の酸素不足を招き、その結果、養殖魚貝類が呼吸困難を起こして死滅する原因となったり、細菌などの増殖を助長して魚病の発生による魚貝類の被害の原因となったりする。

【0004】このように、水中に存在する船舶および構造物などに対する汚損生物の付着は産業上きわめて大きな損害をもたらす。したがって、船舶および構造物などに対する汚損生物の付着防止のために、従来、防汚剤と加水分解型樹脂とを配合した防汚塗料が使用されてきた。防汚剤としては、亜酸化銅やロゲン銅などの重金属化合物、テトラメチルチウラムジスルフィドやジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などのカルバミン酸化合物などが挙げられ、加水分解型樹脂としてはTBTOPENDANTアクリル樹脂、シリルエステル系アクリル樹脂などが挙げられる。かかる防汚塗料による塗膜は、加水分解型樹脂の加水分解によって塗膜表面が徐々に分解して（削れて）、常に、活性な防汚剤が塗膜表面に現れ、その結果、長期間安定した防汚性を発揮し続ける。しかし、近年、これらの防汚剤および溶出した樹脂による海水の汚染が懸念されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、良好に加水分解（生分解を含む）するために海洋環境への負荷が小さく、かつ優れた塗工適性および塗膜物性が得られる防汚塗料が望まれている。

【0006】本発明はかかる事情に鑑みてなされたもの

であり、海水汚染が軽減される防汚塗料用樹脂およびそれを用いた防汚塗料を提供することを課題としている。

【0007】

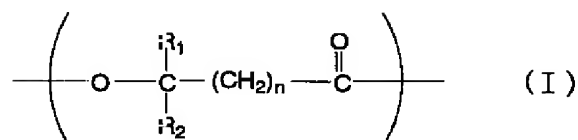
【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意研究した結果、主鎖中に金属を特定濃度で含有し、かつ、特定の酸価を有する脂肪族ポリエステル樹脂が良好に加水分解（生分解を含む）し、かつ優れた塗工適性および塗膜物性の得られる塗料を構成し得ることを見出した。ここで、本明細書中の用語「生分解」とは、特に微生物などが関与する加水分解を意味する。

【0008】本発明は、以下の特徴を有している。

【0009】本発明は、下記一般式（I）で表される構造単位を90モル%以上含み、主鎖中に金属を10～300eq/10⁶gの濃度で含み、酸価が20～1000eq/10⁶gであることを特徴とする防汚塗料用ポリエステル樹脂に関する。

【0010】

【化2】



【0011】（式中、R₁はHまたは炭素数1～3のアルキル基を表し、R₂はHまたはメチル基を表し、nは0～4の整数を表す。）

【0012】好適な実施態様では、上記防汚塗料用ポリエステル樹脂において、上記一般式（I）で表される構造単位のうちの80モル%以上の単位が乳酸残基である。

【0013】さらに好適な実施態様では、上記防汚塗料用ポリエステル樹脂において、上記乳酸残基のL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比（L-乳酸残基/D-乳酸残基）が1～9の範囲にある。

【0014】別の好適な実施態様では、上記防汚塗料用ポリエステル樹脂において、上記樹脂の還元粘度（ η_{sp}/C ）が0.2～1.0dl/gの範囲にある。

【0015】本発明はまた、上記のいずれかの防汚塗料用ポリエステル樹脂と防汚剤とを含有する防汚塗料に関する。

【0016】好適な実施態様では、上記防汚剤が天然物系防汚剤である。

【0017】さらに好適な実施態様では、上記天然物系防汚剤が、タンニン類、テルペン類、ビタミン類、チオシアネート類、イソチオシアネート類、およびグラミン系化合物からなる化合物の群から選択される。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の防汚塗料用ポリエステル樹脂は、前記一般式（I）で表される構造単位を90モ

ル%以上含み、主鎖中に金属を10～300eq/10⁶gの濃度で含み、酸価が20～1000eq/10⁶gである。

【0019】一般式（I）で表される構造単位において、R₁で示される炭素数1～3のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。

【0020】上記一般式（I）で表される構造単位具体例としては、例えば、乳酸残基、グリコール酸残基、2-ヒドロキシイソ酪酸残基、3-ヒドロキシ酪酸残基、4-ヒドロキシ吉草酸残基などが挙げられる。

【0021】すなわち、本発明の防汚塗料用ポリエステル樹脂は、上記単位から選ばれる少なくとも1つの単位を主成分として含む（90モル%以上含む）脂肪族ポリエステルであり、例えば、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ（2-ヒドロキシイソ酪酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸）またはポリ（4-ヒドロキシ吉草酸）、あるいは上記単位から選ばれる2種以上の単位を含む共重合体などを主成分として含む脂肪族ポリエステルである。これらの脂肪族ポリエステルは、海水中で加水分解（生分解を含む）する。

【0022】一般式（I）で表される構造単位以外の他の構造単位を含む場合、他の構造単位としては、例えば、一般式（I）で表される構造単位以外の脂肪族オキシカルボン酸由来の単位、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸より得られるエステル単位などが挙げられる。具体的には、シュウ酸残基、コハク酸残基、アジピン酸残基、グルタル酸残基、エチレングリコール残基、プロピレングリコール残基、トリメチレングリコール残基、1,3-ブタンジオール残基、1,4-ブタンジオール残基などである。

【0023】本発明の防汚塗料用ポリエステル樹脂は、主鎖中に金属を10～300eq/10⁶g、好ましくは30～200eq/10⁶g、より好ましくは50～150eq/10⁶gの濃度で含有し、かつ、20～1000eq/10⁶g、好ましくは30～500eq/10⁶g、より好ましくは40～300eq/10⁶gの酸価を有している。

【0024】「主鎖中に金属を含有する」とは、主鎖中の隣接する2個の構造単位が金属を介して繋がった状態および/または主鎖の末端に金属が結合した状態を意味している。

【0025】一般に、ポリエステル樹脂は分子量が高くなる（すなわち、重合度が高くなる）と加水分解しにくくなる。防汚塗料の塗膜強度を向上させるためにポリエステル樹脂の重合度を上げると、防汚塗料として必要な加水分解（生分解を含む）速度を得ることができない。他方、加水分解（生分解を含む）速度を考慮してポリエステル樹脂の重合度を低くすると、塗料の塗膜強度が低くなり、防汚塗料に用いたときに、コールドフロー現象

を生じる。ここで、コールドフロー現象とは、構造物上の最初は滑らかな塗膜表面が水流によって生じた抵抗によって粗くなり、最終的に塗膜が構造物から剥がれることを意味する。本発明の防汚塗料用ポリエステル樹脂は、塗料の塗工適性および塗膜物性を良好にするためには、比較的高い重合度を有することが必要である。ここで、「比較的高い重合度」とは、樹脂の還元粘度 (η_{sp}/C) が概ね 0.2~1.0 dl/g を示す重合度である。

【0026】本発明のポリエステル樹脂は、金属をポリエステルの主鎖中に導入して鎖延長したことにより、防汚塗料として適切な塗膜強度を提供し得る比較的高い重合度を達成する一方で、防汚塗料として適切な加水分解速度もまた達成し得るものである。

【0027】ここで、本発明のポリエステル樹脂においては、金属がポリエステルの主鎖中に含有されていることが重要である。例えば、金属がポリエステル樹脂の主鎖と結合されていない状態で単に樹脂中に混合されている（例えば、金属アニオンの状態で存在している）だけでは、適切な加水分解速度および比較的高い重合度を共に達成することはできない。

【0028】適切な加水分解速度と、比較的高い重合度というこの2つの性質を共に満足するために、本発明のポリエステル樹脂は、主鎖中に金属を特定濃度で含有し、かつ、特定の酸価を有する。このことにより、本発明のポリエステル樹脂は、比較的高い重合度の重合体とした場合においても、塗料が良好な防汚性を奏するに適切な加水分解速度を有し得る。

【0029】すなわち、主鎖中の金属濃度および樹脂の酸価のいずれか一方でも上記規定の数値範囲から外れると、防汚塗料に適した加水分解速度が得られなくなってしまう。主鎖中の金属濃度または樹脂の酸価が上記規定の数値範囲よりも小さい場合は、加水分解速度が遅すぎるために、塗膜の減少速度が遅くなりすぎ、常に活性な防汚性の塗膜面を表出できなくなる。一方、主鎖中の金属濃度または樹脂の酸価が上記規定の数値範囲よりも大きい場合は、加水分解速度が速すぎるために、塗膜の減少速度が速くなりすぎ、塗膜寿命が短くなってしまう。また、特に主鎖中の金属濃度が上記規定の数値範囲よりも大きい場合は、溶媒に対する溶解性が低下して塗料の調製に困難をきたし、樹脂の酸価が上記規定の数値範囲よりも大きい場合は、塗膜の鉛筆硬度、下地との密着性、耐コールドフロー性などの塗膜物性が低下し、防汚性を付与すべき対象物の面に塗膜が安定に保持されなくなってしまう。

【0030】本発明のポリエステル樹脂は、例えば以下のような方法で得ることができる。すなわち、 \textcircled{A} グリコリド、ラクチド、カプロラクトンなどの環状モノマーを公知の開環重合触媒を使用し、窒素雰囲気下、加熱して開環重合する重合反応、 \textcircled{B} 脂肪酸ヒドロキシカルボン

酸、および必要に応じて脂肪酸ジカルボン酸、脂肪酸多価アルコールなどのモノマーを公知の触媒を使用し、加熱、減圧して直接脱水重縮合する重合反応、または \textcircled{C} 高分子量の脂肪酸ポリエステルを、アルコール、ジオール、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸などを用いて分解する解重合反応などにより、低分子量のポリエステル重合体を生成する。その後、 \textcircled{A} ~ \textcircled{C} の反応のいずれかで得られた低分子量のポリエステル重合体に、後述の方法により金属を導入することにより、所望の還元粘度 (η_{sp}/C) を有する本発明のポリエステル樹脂を得ることができる。

【0031】なお、 \textcircled{A} の開環重合では、後述するように、重合開始剤として脂肪酸ヒドロキシカルボン酸の金属塩、脂肪酸ジカルボン酸の金属塩、あるいは、脂肪酸ジオールの金属アルコキシドを用いることによって、ポリエステルにまず金属を導入し、その後このポリエステルの酸価を調整することによっても、本発明のポリエステル樹脂を得ることができる。

【0032】ここで、上記 \textcircled{A} ~ \textcircled{C} の反応のいずれかで生成したポリエステルの2つ以上を金属導入によって結合させて、目的のポリエステル樹脂を得ることもできる。

【0033】上記 \textcircled{A} の反応で使用する脂肪酸ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸などが挙げられる。また、脂肪酸ジカルボン酸（またはその誘導体）としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸など、ならびにこれらの酸無水物およびこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。また、脂肪酸多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールなどが挙げられる。

【0034】上記 \textcircled{B} の反応で用いる脂肪酸ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールなどが挙げられ、脂肪酸ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸などが挙げられ、脂肪酸ジカルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などが挙げられる。

【0035】本発明のポリエステル樹脂への金属導入処理は、例えば、(A) 上記 \textcircled{A} の開環重合において、重合開始剤として、脂肪酸ヒドロキシカルボン酸の金属塩、脂肪酸ジカルボン酸の金属塩、あるいは、脂肪酸ジオールの金属アルコキシドを用いて、金属を導入した低分子量ポリエステルを得た後、これを脂肪酸ヒドロキシカルボン酸、脂肪酸ジカルボン酸、脂肪酸ジオールなどを用いて高分子量化する方法、または (B) 上記 \textcircled{A} ~ \textcircled{C} のいずれか1つまたは2つ以上の反応を行って低分子量ポリ

エステルを得た後、この低分子量ポリエステルに金属を導入して高分子量化する方法などで行われる。これら(A)および(B)の反応は併用してもよい。いずれの方法でも、得られたポリエステル樹脂中の金属が $10 \sim 300 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ の濃度となるように、金属の量を調整する。

【0036】上記(A)の脂肪族ヒドロキシカルボン酸の金属塩、脂肪族ジカルボン酸の金属塩、あるいは、脂肪族ジオールの金属塩としては、例えば、上記②および③の重合反応のモノマーとして例示した脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸の金属塩、あるいは脂肪族ジオールの金属アルコキシドなどが挙げられる。

【0037】本発明のポリエステル樹脂中に導入する金属は、マグネシウム、カルシウム、銅、錫、亜鉛、鉄、マンガン、バリウム、アルミニウム、コバルト、ニッケル、ストロンチウム、インジウム、ナトリウム、カリウム、チタン、バナジウムなどの1価～3価の種々の金属を使用でき、特に、2価の金属を用いるのが好ましい。これは、1価の金属のみでは高分子量化(すなわち、重合度を高くすること)が困難であり、3価の金属のみでは、これを多量に使用した場合に樹脂がゲル化する危険性があるためである。2価の金属のなかでも、環境負荷の低減という観点から、カルシウムおよびマグネシウムが好ましい。

【0038】樹脂の酸価は、例えば、(i)重合体の重合度(還元粘度)を調整すること、(ii)上記②の重合反応において、酸無水物、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸あるいはジオールなどを重合開始剤として用いるか、または重合中に添加すること、(iii)上記③の解重合反応で添加するヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸などの添加量を調整すること、(iv)ジオールおよび酸無水物などにより重合体を末端変性させることなどで、 $20 \sim 1000 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ の範囲に調整することができる。これら(i)～(iv)の反応は、2つ以上を併用してもよい。

【0039】本発明の防汚塗料用ポリエステル樹脂は、90モル%以上が、乳酸残基、グリコール酸残基、2-ヒドロキシイソ酪酸残基、3-ヒドロキシ酪酸残基、4-ヒドロキシ吉草酸残基などの構造単位で構成されたものであるが、当該構造単位のうち乳酸残基が80モル%以上のものが、塗料組成物としたときの溶剤への溶解性および塗膜物性などの点で好ましく、90モル%以上を占めるものがより好ましい。また、そのうち、乳酸残基におけるL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比(L-乳酸残基/D-乳酸残基)は1～9であり、より好ましくは1～5である。かかる構成であれば、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの汎用溶剤に簡単に溶解するので、塗料の調製が容易となり、かつコスト的にも有利となる。

【0040】本発明のポリエステル樹脂は、塗料の塗工

適性および塗膜物性の点から、樹脂の還元粘度(η_{sp}/C)が概ね $0.2 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ であることが好ましく、より好ましくは概ね $0.3 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ である。還元粘度がかかる数値範囲よりも低い場合は、塗膜が脆くなって、防汚すべき対象物の表面または下地への密着性が低下する危険性があり、高い場合は塗料の塗工適性が低下して均一な厚みおよび性状の塗膜を形成しづらくなる。また、特に、還元粘度がかかる数値範囲よりも高い場合は、主鎖中の金属濃度および樹脂の酸価が上記数値範囲内にあっても、加水分解速度が低下して防汚性能の低下をまねく危険性もある。

【0041】ここでいう「還元粘度」とは、クロロホルムに樹脂を $125 \text{ mg} / 25 \text{ ml}$ の濃度に溶解し、ウベローデ粘度管を用いて温度 25°C で測定した粘度の値である。

【0042】本発明のポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)は、 30°C 以上、好ましくは 35°C 以上である。ガラス転移温度が 30°C より低いと塗膜表面が粘着性を示し、防汚すべき対象物の施工時などに取り扱いにくくなる危険性がある。ここで、ガラス転移温度は、DSC測定により求めた値である。

【0043】本発明のポリエステル樹脂は、公知の防汚剤と組み合わせて防汚塗料とする。

【0044】防汚剤としては、海洋汚染を軽減するという点から、天然物系防汚剤を用いるのが好ましい。このような天然物系防汚剤としては、タンニン類(例えば、タンニン酸、カテキンなど)、テルペン類(例えば、ゲラニオール、ファルネソールなど)、ビタミン類(例えば、ビタミンK₃、アセチル化ビタミンK₃など)、チオシアネート類(例えば、メチレンビスチオシアネートなど)、イソチオシアネート類、およびグラミン系化合物(例えば、2,5,6-トリブプロモ-1-メチルグラミンなど)などが挙げられる。

【0045】天然物系防汚剤以外の公知の防汚剤としては、亜酸化銅、ロダン銅、ジンクジメチルジチオカーバメート、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどが挙げられる。

【0046】防汚剤と樹脂との配合量に特に制限はないが、樹脂100重量部に対して防汚剤を10～200重量部配合するのが好ましく、20～100重量部配合するのがより好ましい。

【0047】本発明の防汚塗料の調製に用いる有機溶剤としては、芳香族系溶剤(例えば、トルエン、キシレンなど)、エステル系溶剤(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、アルコール系溶剤(例えば、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなど)、ケトン系溶剤(例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)などが挙げられる。

【0048】また、本発明の防汚塗料には、通常塗料に

加えられる添加物（例えば、顔料、粘度調整剤、レベリング剤、沈降防止剤、可塑剤、オイル類（例えば、植物油、シリコンオイルなど）、加水分解促進剤（例えば、ロジンなど）など）を添加しても良い。

【0049】本発明の防汚塗料における固形分濃度は、使用目的によって適宜決められるが、通常、40～60重量％である。

【0050】

【実施例】以下、本発明の防汚塗料用ポリエステル樹脂の合成例および防汚塗料の実施例を説明するが、本発明はこれら合成例や実施例によって何ら限定されるものではない。

【0051】（調製例1）DL-ラクチド500g（L-乳酸/D-乳酸=1）、重合開始剤としてグリコール酸4.56g、および開環重合触媒としてオクチル酸スズ141mgをフラスコ内に加え、窒素雰囲気下、190℃で重合させた。得られた低分子量のポリ乳酸を真空乾燥させて、未反応のDL-ラクチドおよび乳酸を除去した後、この低分子量のポリ乳酸に無水コハク酸8gを添加して反応させた。この反応物にさらにカルシウムアセチルアセトナートを11.9g（100eq/10⁶g）添加することにより、この反応物を鎖延長し、そして残存するアセチルアセトンを実空下で除去して、樹脂中にカルシウムが導入されたポリエステル樹脂Aを得た。

【0052】（調製例2）DL-ラクチド500g（L-乳酸/D-乳酸=1）、重合開始剤としてグリコール酸3.04g、および開環重合触媒としてオクチル酸スズ141mgをフラスコ内に加え、窒素雰囲気下、190℃で重合させた。得られた低分子量のポリ乳酸を真空乾燥させて、未反応のDL-ラクチドおよび乳酸を除去した後、この低分子量のポリ乳酸に無水コハク酸5.33gを添加して反応させた。この反応物に酢酸マグネシウムを10.7g（100eq/10⁶g）添加することにより、この反応物を鎖延長し、そして残存する酢酸を真空下で除去して、樹脂中にマグネシウムが導入されたポリエステル樹脂Bを得た。

【0053】（調製例3）ポリDL-乳酸500g（L-乳酸/D-乳酸=3）にコハク酸8gを加え、窒素雰囲気下、190℃に加熱することにより解重合させた。得られた解重合物に銅アセチルアセトナートを13.1g（100eq/10⁶g）添加することにより、この反応物を鎖延長し、そして残存するアセチルアセトンを真空下で除去して、樹脂中に銅が導入されたポリエステル樹脂Cを得た。

【0054】（調製例4）DL-ラクチド500g（L-乳酸/D-乳酸=1）、重合開始剤として乳酸カルシウム3.28g（30eq/10⁶g）、および開環重合触媒としてオクチル酸スズ141mgをフラスコ内に加え、窒素雰囲気下、190℃で重合させて、分子中に

カルシウムが導入されたポリ乳酸を得た。得られたこのポリ乳酸を真空乾燥させて、未反応のDL-ラクチドおよび乳酸を除去した後、このポリ乳酸に無水コハク酸3.6gを添加して酸価を137eq/10⁶gに調整することにより、樹脂中にカルシウムが導入されたポリエステル樹脂Dを得た。

【0055】（調製例5）DL-ラクチド500g（L-乳酸/D-乳酸=1）、重合開始剤としてグリコール酸1.52g、および開環重合触媒としてオクチル酸スズ141mgをフラスコ内に加え、窒素雰囲気下、190℃で重合させ、次いで真空乾燥させて未反応のDL-ラクチドおよび乳酸を除去することにより、ポリエステル樹脂Eを得た。

【0056】（調製例6）DL-ラクチド500g（L-乳酸/D-乳酸=1）、重合開始剤としてグリコール酸9.126g、および開環重合触媒としてオクチル酸スズ141mgをフラスコ内に加え、窒素雰囲気下、190℃で重合させた。得られた低分子量のポリ乳酸を真空乾燥させて、未反応のDL-ラクチドおよび乳酸を除去した後、このポリ乳酸に無水コハク酸8gを添加して反応させた。この反応物にさらにマグネシウムアセチルアセトナートを44.5g（400eq/10⁶g）添加することにより、この反応物を鎖延長し、そして残存するアセチルアセトンを真空下で除去して、樹脂中にマグネシウムが導入されたポリエステル樹脂Fを得た。

【0057】（調製例7）DL-ラクチド500g（L-乳酸/D-乳酸=1）、重合開始剤としてグリコール酸4.56g、および開環重合触媒としてオクチル酸スズ141mgをフラスコ内に加え、窒素雰囲気下、190℃で重合させた。得られた低分子量のポリ乳酸を真空乾燥させて、未反応のDL-ラクチドおよび乳酸を除去した後、この低分子量のポリ乳酸に無水コハク酸8gを添加して反応させた。この反応物にさらにカルシウムアセチルアセトナートを11.9g（100eq/10⁶g）添加することにより、この反応物を鎖延長し、そして残存するアセチルアセトンを真空下で除去して、樹脂中にカルシウムが導入されたポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂にエチレングリコールを4.65g添加して末端変性させ、酸価を10eq/10⁶gに調整して、ポリエステル樹脂Gを得た。

【0058】（酸価の測定）上記調製例で得られたポリエステル樹脂A～Gのそれぞれ0.8gを精秤し、そしてメタノールクロロホルム（体積比：1/1）に溶解した。この溶液を、フェノールフタレインを指示薬として、0.1N-NaOCH₃メタノール溶液を用いて滴定し、酸価を得た。

【0059】上記調製例で得られたポリエステル樹脂A～Gの組成、還元粘度および酸価を、以下の表1に列挙する。

【0060】

【表1】

	金属塩濃度 (eq/10 ⁶ g)	L乳酸/ D乳酸	還元粘度 (dl/g)	酸価 (eq/10 ⁶ g)
ポリエステル樹脂A	100	1	0.61	107
ポリエステル樹脂B	100	1	0.57	128
ポリエステル樹脂C	100	3	0.59	116
ポリエステル樹脂D	30	1	0.33	137
ポリエステル樹脂E	0	1	0.60	29
ポリエステル樹脂F	400	1	0.65	810
ポリエステル樹脂G	100	1	0.60	10

【0061】（実施例1）ポリエステル樹脂A 50 gをトルエン80 gに溶解させ、その後メチレンビスチオシアネート20 g、弁柄20 gおよび沈降防止剤2 gを加えて混合することにより、塗料（I）を得た。

【0062】（実施例2）ポリエステル樹脂B 50 gをトルエン80 gに溶解させ、その後メチレンビスチオシアネート10 g、亜酸化銅60 g、弁柄20 gおよび沈降防止剤2 gを加え混合することにより、塗料（II）を得た。

【0063】（実施例3）ポリエステル樹脂C 50 gをキシレン80 gに溶解させ、その後アセチル化ビタミンK₃ 35 g、弁柄20 gおよび沈降防止剤2 gを加え混合することにより、塗料（III）を得た。

【0064】（実施例4）ポリエステル樹脂D 50 gを酢酸エチル80 gに溶解させ、その後メチレンビスチオシアネート20 g、弁柄20 gおよび沈降防止剤2 gを加え混合することにより、塗料（IV）を得た。

【0065】（実施例5）ポリエステル樹脂A 50 gをトルエン80 gに溶解させ、その後、ロジン5 g、メチ

レンビスチオシアネート20 g、弁柄20 gおよび沈降防止剤2 gを加えて混合することにより、塗料（V）を得た。

【0066】（比較例1）ポリエステル樹脂E 50 gをトルエン80 gに溶解させ、その後メチレンビスチオシアネート20 g、弁柄20 gおよび沈降防止剤2 gを加え混合することにより、塗料（VI）を得た。

【0067】（比較例2）ポリエステル樹脂F 50 gをトルエン80 gに溶解させ、その後メチレンビスチオシアネート20 g、弁柄20 gおよび沈降防止剤2 gを加え混合することにより、塗料（VII）を得た。

【0068】（比較例3）ポリエステル樹脂G 50 gをキシレン80 gに溶解させ、その後メチレンビスチオシアネート20 g、弁柄20 gおよび沈降防止剤2 gを加え混合することにより、塗料（VIII）を得た。

【0069】上記実施例および比較例で得られた各塗料の組成を、以下の表2に列挙する。

【0070】

【表2】

	塗料配合組成（重量部）		
	樹脂／防汚剤	弁柄	沈降防止剤
実施例1 塗料（I）	ポリエステルA／メチレンビスチオシアネート 50 / 20	20	2
実施例2 塗料（II）	ポリエステルB／メチレンビスチオシアネート／亜酸化銅 50 / 10 / 60	20	2
実施例3 塗料（III）	ポリエステルC／アセチル化ビタミンK ₃ 50 / 35	20	2
実施例4 塗料（IV）	ポリエステルD／メチレンビスチオシアネート 50 / 20	20	2
実施例5 塗料（V）	ポリエステルA／メチレンビスチオシアネート 50 / 20	20	2
比較例1 塗料（VI）	ポリエステルE／メチレンビスチオシアネート 50 / 20	20	2
比較例2 塗料（VII）	ポリエステルF／メチレンビスチオシアネート 50 / 20	20	2
比較例3 塗料（VIII）	ポリエステルG／メチレンビスチオシアネート 50 / 20	20	2

【0071】上記塗料（I）～（VIII）の性能を、以下の方法で評価した。

【0072】（筏試験（生物による汚損））30 cm×10 cmのFRP板に塗料をウェット厚み300 μmで

コーティングし、風乾した。これを瀬戸内海の岩国沖に固定している筏の水面下1.5mに浸漬させ、そして3ヵ月後および6ヵ月後のFRP板への生物による汚損を評価した。生物による汚損を目視で判断し、非常に良好（非常に少ない）～非常に不良（非常に多い）までの5段階（5－非常に良好、4－良好、3－やや不良、2－不良、1－非常に不良）で評価した。

【0073】（ロータリー試験（塗膜減少速度））上記

塗料を塗布したFRP板を、筏上のローターに固定した。このローターを海水中で15ノットで回転させ、1ヶ月後に減少した塗膜の厚みを測定することにより、塗膜の加水分解減少速度を評価した。

【0074】生物による汚損および塗膜減少速度の評価結果を、以下の表3に示す。

【0075】

【表3】

	生物付着性		塗膜減少速度 ($\mu\text{m}/\text{月}$)
	3ヶ月	6ヶ月	
実施例1	5	5	8
実施例2	5	5	7
実施例3	5	5	9
実施例4	5	5	11
実施例5	5	5	10
比較例1	3	1	0
比較例2	4	1	50
比較例3	1	1	0

【0076】（注）生物による汚損の評価

5－非常に良好

4－良好

3－やや不良

2－不良

1－非常に不良

【0077】

【発明の効果】以上のように、本発明の防汚塗料用ポリ

エステル樹脂によれば、防汚すべき対象物の表面に安定に塗膜が保持され、優れた防汚性能が長期間持続され、しかも、加水分解により海水中に放出された樹脂成分による海水の汚染の少ない防汚塗料を得ることができる。特に、本発明の防汚塗料用ポリエステル樹脂を天然物系防汚剤と組み合わせることにより、海洋環境へ与える負荷が極めて小さい塗料を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
A O 1 N	47/46	A O 1 N	47/46
	47/48		47/48
	65/00		65/00 G
C O 9 D	5/16	C O 9 D	5/16
(71)出願人	591118041 財団法人シップ・アンド・オーシャン財団 東京都港区虎ノ門1丁目15番16号	(72)発明者	柴崎 都子 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)発明者	宮本 貴志 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内	(72)発明者	赤嶺 健一 東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社基盤技術研究所内
(72)発明者	伊藤 武 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内	(72)発明者	林 芳隆 東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社基盤技術研究所内
(72)発明者	示野 勝也 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内	(72)発明者	光定 末次 兵庫県神戸市長田区駒ヶ林南町1番26号 日本ペイントマリン株式会社技術部内

Fターム(参考) 4H011 AD01 BA01 BB01 BB22 BC06
BC19 DA23 DD01 DD07 DH04
4J038 DD011 DD021 GA06 JA23
JA47 KA06 MA11 MA12 MA14
NA05 NA27 PA18 PB05 PB07
PB09 PC02 PC04 PC08